

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
3. Juli 2003 (03.07.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/054041 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08F 218/08,  
222/14, C09D 131/04, A23C 19/16

[DE/DE]; Freiherr-vom-Stein-Strasse 35, 65779 Kelkheim  
(DE). HARRER, Heinrich [DE/DE]; Königsberger  
Strasse 9, 65830 Kriftel (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/14709

(74) Anwalt: ACKERMANN, Joachim; Postfach 11 13 26,  
60048 Frankfurt Am Main (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
23. Dezember 2002 (23.12.2002)

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, ID, JP, MX, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,  
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:  
101 63 586.9 21. Dezember 2001 (21.12.2001) DE

Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50,  
65929 Frankfurt (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JAKOB, Martin



(54) Title: FOOD COATING SUBSTANCE CONTAINING A SOFTENER-FREE, AQUEOUS COPOLYMER POLY(VINYL ESTER) DISPERSION, PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: LEBENSMITTELBESCHICHTUNGSMASSE ENTHALTEND EINE WEICHMACHERFREIE, WÄSSRIGE COPOLYMERE POLY(VINYLESTER)-DISPERSION, DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG

(57) Abstract: Disclosed is a new food coating substance containing a softener-free, aqueous copolymer poly(vinyl ester) dispersion made of emulsion polymer, emulsifier, protective colloid, and other optional stabilizers. Said food coating substance is particularly suitable for treating or coating the surfaces of hard or sliced cheese, meat, fruit, nuts, and seeds.

(57) Zusammenfassung: Eine neue Lebensmittelbeschichtungsmasse enthält eine weichmacherfreie, wässrige copolymere Poly(vinylester)-Dispersion aus Emulsionspolymer, Emulgator, Schutzkolloid und ggf. weiteren Stabilisatoren. Diese Food Coating Substanz ist insbesondere für die Behandlung oder -beschichtung von Hart- oder Schnittkäse, aber auch von Fleischwaren, Früchten, Nüssen oder Saatgut geeignet.

**WO 03/054041 A1**

## Beschreibung

Lebensmittelbeschichtungsmasse enthaltend eine weichmacherfreie, wässrige copolymerne Poly(vinylester)-Dispersion, deren Herstellung und Verwendung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft verbesserte Kunststoffdispersionen auf Basis von copolymeren Poly(vinylestern) zur Beschichtung von Lebensmitteln, die sich insbesondere als antimikrobiell ausgerüstete Hilfsstoffe für die Käsereifung eignen.

10 Der Einsatz von Kunststoffdispersionen, insbesondere auf der Basis von homo- oder copolymeren Poly(vinylestern), insbesondere Poly(vinylacetat), zur Beschichtung von Hartkäse ist seit langem bekannt. Durch die Oberflächenbehandlung und dem nachfolgenden Austrocknen der Dispersion wird 15 ein luftdurchlässiger Wasserdampf-Barrierefilm generiert, der sowohl die Schimmelbildung auf dem Käse, als auch ein zu schnelles Austrocknen der Käselaibe während der Reifung verhindert. Während des Reifeprozesses durchlaufen die Käse eine mehrere Monate dauernde Lagerung in Feuchträumen. Dem unerwünschten Wachstum von Mikroorganismen wird dabei durch eine 20 antimikrobielle Ausrüstung der Dispersionen mit speziellen Bioziden, wie zum Beispiel in EP-A-0 986 965 beschrieben, entgegengewirkt. Meist wird für den Transport zum Endkunden der Käselaib zum Schutz mit Wachsen auf Paraffinbasis beschichtet. Beschichtungen auf Basis von homo- oder copolymeren Poly(vinylestern) müssen daher zusätzlich noch eine hinreichend hohe Adhäsion 25 zu solchen Wachsüberzügen zeigen, die so durch normale mechanische Behandlung nicht ablösbar sein dürfen.

Als Basis für solche Lebensmittelbeschichtungsmassen haben sich neben anderen Systemen Dispersionen auf Basis von homo- oder copolymerem 30 Poly(vinylacetat) seit langem bewährt.

Bereits das Mowilith-Handbuch der Hoechst AG (5. Auflage, 1970, Kap. 6.8,

S. 201f.) nennt für dieses Einsatzgebiet die homopolymere Dispersion <sup>®</sup>Mowilith D ca. 50 %ig sowie die copolymerne Dispersion <sup>®</sup>Mowilith DM 2 KL ca. 45 %ig. Bei letzterer handelt es sich gemäß den einschlägigen Produktinformationen um eine weichmacherfreie Dispersion von Copolymeren aus Vinylacetat mit

5 Dibutylmaleinat.

Die DD-A-81 308 beschreibt eine Käseüberzugsmasse auf der Basis von 97 Gew.-% einer Poly(vinylacetat)-Homopolymerdispersion, 2 Gew.-% Sorbinsäure und 1 Gew.-% Ammoniak zur Beschichtung diverser Hartkäsesorten.

10 Auf Grund der zu hohen Sprödigkeit des Films und der vorhandenen Mattigkeit spielen Käsedeckmassen auf der Basis von nicht weichgemachten Poly(vinylestern) allerdings am Markt nur noch eine untergeordnete Rolle.

Die DE-A 12 36 310 beschreibt Käsedeckendispersionen von Poly(vinylacetat), 15 bei denen 10 bis -50 Gew.-% Poly(vinylpropionat) als weiches Copolymer als Ersatz für gängige externe Weichmacher, wie zum Beispiel Dibutylphthalat, welche lebensmittelrechtlich problematisch sind, verwendet wird. Diese Blends haben sich am Markt ebenfalls nicht durchgesetzt.

20 Derwent Abstract No. 1982-97080E, der sich auf die SU-B-897 199 bezieht, beschreibt eine Schutzschicht für Hartkäse auf Basis einer Copolymerdispersion aus Vinylacetat und Di-n-butylmaleinat, welche 1 bis 10 Gew.-% Glyceroltriacetat enthält.

25 Derwent Abstract No. 1993-074298, der auf die SU-A-17 22 381 zurückgeht, offenbart eine Copolymerdispersion aus Vinylacetat, Dibutylmaleinat und Acrylsäure, welche eine verbesserte Haltbarkeit und Haftung auf dem Käse aufweist. Diese Zusammensetzungen enthalten zusätzlich 3 bis 5 Gew.-% Glycerintriacetat. Die Verwendung dieses Weichmachers ist jedoch problematisch 30 aufgrund der Lebensmittelgesetze in vielen Ländern, die die Verwendung von Weichmachern bei Lebensmittelkontakt grundsätzlich nicht zulassen.

Copolymere Dispersionen von Vinylestern, insbesondere Vinylacetat und Alkylestern der Maleinsäure, insbesondere mit dem industriell bedeutsamen Dibutylmaleinat, finden ebenfalls in zahlreichen anderen Anwendungsgebieten, beispielsweise auf dem Gebiet der Klebstoffe, Verwendung.

5

Es finden sich zahlreiche Beispiele, bei denen bei der Herstellung dieser Dispersionen aus Stabilitätsgründen oder auch zur Einstellung spezifischer Produkteigenschaften Kombinationen gemischter Stabilisatorsysteme, bestehend aus Schutzkolloiden wie beispielsweise Poly(vinylalkohol) und/oder modifizierten

10 Stärken oder Cellulosen einerseits, sowie oberflächenaktiver Substanzen andererseits, eingesetzt werden. Auf der anderen Seite ist die Art und Menge der verschiedenen Typen an Stabilisierungsmitteln sowie ihre Wechselwirkung zu berücksichtigen im Hinblick auf wichtige anwendungstechnische Eigenschaften, wie Wasserdampfdurchlässigkeit und insbesondere auch die Wasseraufnahme  
15 der Filme und die Wachshaftung, welche für die Eignung einer zur Hartkäsereifung verwendeten Käsedeckmasse grundlegend sind. Die Art und Menge der verwendeten Stabilisierungsmittel beeinflusst demnach maßgeblich das Verhalten der Käsedeckmasse auf dem beschichteten Käse.

20 Bei der Emulsionscopolymerisation von Vinylestern mit Alkylmaleinaten handelt es sich gemäß der Fachliteratur um einen weitgehend komplexen Prozess. Die im Reaktionsgemisch verwendeten Stabilisierungsmittel üben einen starken Einfluss auf den Gang der Reaktion aus, sei es über Verteilungsphänomene zwischen den bereits im Reaktor vorgelegten und neu zudosierten Monomeren, Beeinflussung  
25 der Initiatorzerfallsraten oder durch Kettentransfer auf die Stabilisierungsmittel. Auch eine Agglomeration von Partikeln während der Reaktion wird beobachtet, interpretierbar beispielsweise als Folge einer bei Umsatzoszillation temporär zu niedrigen Konzentration an Emulgator (siehe J. Macromol. Sci. Chem. A22, 941-954 [1985]).

30

Diese Teilchenagglomeration übt einen starken Einfluss auf die Viskosität und Rheologie der Produkte aus, führt zur einer schlechten Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und kann im Extremfall bis zur kolloidalen Instabilität führen. Im

4

koaleszierten Film vermindern größere agglomerierte Partikel als Streuzentren den Anteil des reflektierten Lichts und vermindern dadurch seinen Glanz. Eine wichtige anwendungstechnische Eigenschaft der Dispersionen für Käsedeckmassen ist jedoch ein hoher Filmglanz, der den Käselaben erst eine 5 ansprechende, optische Präsentation verschafft und somit seinen Verkaufswert erhöht.

Vor der Applikation der fertigen Käsedeckmasse werden der Dispersion zur Konfektionierung Biozide, Lebensmittelfarbstoffe und weitere Hilfsstoffe zugesetzt.

10 Bei diesen Verfahrensschritten ist es für den Hersteller der Lebensmittelbeschichtungsmassen von Vorteil, dass bei dem unter Rühren stattfindenden Konfektionierungsschritt kein zu hoher Viskositätsverlust eintritt. Der Viskositätsverlust durch thixotropes Fließerhalten ist größtenteils auf die Zerstörung von aggregierten Dispersionspartikeln infolge der Scherbelastung 15 zurückzuführen. Dieser Umstand ist auch später bei der Beschichtung der Käselaibe mit speziellen Auftragsmaschinen von Nachteil. Weiterhin kann auch während Umfüll- und/oder Pumpvorgängen eine unerwünschte Viskositätserniedrigung auftreten oder auch beim Transport selbst im Tankwagen.

20 Aufgrund des Verdünnungsverlustes bei der Konfektionierung der rohen Käsedeckdispersion zu den Käsedeckmassen mit ihren Zugaben ist aber andererseits eine hohe Ausgangsviskosität, vorzugsweise oberhalb von 10.000 mPa·s erwünscht. Diese kann nur sehr bedingt durch die Molekulargewichte polymerer Stabilisierungsmittel eingestellt werden. Im 25 wesentlichen wird die Viskosität durch das Vorhandensein agglomerierter Partikel eingestellt. Diese Eigenschaft führt auf der anderen Seite jedoch wiederum zu einem verminderten Glanz und einer erhöhten Scherinstabilität. Zur Optimierung dieser in sich konträren Eigenschaften bei Lebensmittel-, insbesondere bei Käsedeckmassen, finden sich im Stand der Technik keine befriedigenden 30 Anhaltspunkte.

Die DE-A 197 39 190 offenbart im Ausführungsbeispiel b) die Herstellung einer copolymeren Dispersion mit Vinylacetat und Dibutylmaleinat. Als

Stabilisierungssystem wird ausschließlich Poly(vinylalkohol) vom Hydrolysegrad 88 mol-% verwendet. Der Vorteil dieser Systeme liegt in einem hohen Glanz (bei guter Blockfestigkeit) der Filme. Es handelt sich um Klebstoffe, beispielsweise Gummierkleber, der Einsatz der Dispersion als Lebensmittelbeschichtungsmittel

5 wird in dieser Schrift nicht erwähnt.

Der Erfindung lag demnach die Aufgabe zugrunde, eine verbesserte Dispersion, als Basis für antimikrobiell ausgerüstete Hilfsstoffe für die Käsereifung, auf Basis eines Copolymeren von Vinylestern und Dialkylestern der Malein- oder

10 Fumarsäure bereitzustellen, welche sich gegenüber herkömmlichen Produkten bei gleichbleibend hoher Viskosität durch einen deutlich verbesserten Filmglanz und gleichzeitig eine verbesserte Scherstabilität auszeichnet. Darüber hinaus soll die mit der Dispersion hergestellte Beschichtung auch eine möglichst niedrige Wasseraufnahme und eine gute Wachshaftung besitzen.

15

Überraschend wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe durch eine weichmacherfreie, copolymere Poly(vinylester)-Dispersion gelöst wird, die mittels eines gemischten Stabilisierungssystems hergestellt wird, das mindestens einen Emulgator, mindestens zwei Poly(vinylalkohole) mit unterschiedlichen

20 Verseifungsgraden, und gegebenenfalls weitere Stabilisierungsmittel enthält.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine Lebensmittelbeschichtungsmasse enthaltend eine weichmacherfreie, wässrige copolymere Poly(vinylester)-Dispersion, die

25

A) 100 Gewichtsteile eines Copolymerisates aus 40 bis 95 Gew.-% Vinylestern von aliphatischen, gesättigten Carbonsäuren, vorzugsweise Fettsäuren mit einer Kettenlänge von C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, insbesondere Vinylacetat, 5 bis 60 Gew.-% Maleinsäureestern und/oder Fumarsäureestern von einwertigen aliphatischen

30 Alkoholen mit einer Kettenlänge von C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, insbesondere Dibutylmaleinat und/oder Fumarat, und gegebenenfalls weiteren Comonomeren,

B) 0,1 bis 1,0 Gewichtsteile eines Emulgators, vorzugsweise eines nichtionischen Emulgators,

C) 1 bis 12, vorzugsweise 3 bis 8, Gewichtsteile eines Gemisches von

5 mindestens zwei Poly(vinylalkoholen), bestehend zu

mindestens 0,1 Gewichtsteilen aus mindestens einem Poly(vinylalkohol) vom Hydrolysegrad von 85 bis 90 Mol-% sowie

10 mindestens 0,1 Gewichtsteilen aus mindestens einem Poly(vinylalkohol) vom Hydrolysegrad von über 90 Mol-%, vorzugsweise von 90,5 bis 94 Mol-%, und

15 D) gegebenenfalls weitere Stabilisierungsmittel enthält.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung einer weichmacherfreien, wässrigen copolymeren Poly(vinylester)-Dispersion, enthaltend

20 A) 100 Gewichtsteile eines Copolymerisats aus 40 bis 95 Gew.-% Vinylestern von aliphatischen, gesättigten Carbonsäuren, vorzugsweise Fettsäuren mit einer Kettenlänge von C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, insbesondere Vinylacetat, 5 bis 60 Gew.-% Maleinsäureestern und/oder Fumarsäureestern von einwertigen aliphatischen

25 Alkoholen mit einer Kettenlänge von C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, insbesondere Dibutylmaleinat und/oder Fumarat, und gegebenenfalls weiteren Comonomeren,

B) 0,1 bis 1,0 Gewichtsteile eines Emulgators, vorzugsweise eines nichtionischen Emulgators,

30 C) 1 bis 12, vorzugsweise 3 bis 8, Gewichtsteile eines Gemisches von mindestens zwei Poly(vinylalkoholen), bestehend zu

mindestens 0,1 Gewichtsteilen aus mindestens einem Poly(vinylalkohol) vom Hydrolysegrad von 85 bis 90 Mol-% sowie  
5 mindestens 0,1 Gewichtsteilen aus mindestens einem Poly(vinylalkohol) vom Hydrolysegrad von über 90 Mol-%, vorzugsweise von 90,5 bis 94 Mol-%,

und

D) gegebenenfalls weitere Stabilisierungsmittel  
10 in Lebensmittelbeschichtungsmassen.

Bei den Vinylestern des Copolymerisats von aliphatischen gesättigten Carbonsäuren der Kettenlänge C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> handelt es beispielsweise um Vinylformiat, 15 Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylisobutyrat, Vinylpivalat, Vinyl-2-ethyl-hexanoat, Vinylester von α-verzweigten Carbonsäuren mit 9 oder 11 Kohlenstoffatomen im Säurerest (®Versaticsäuren), die Vinylester der Laurin-, Palmitin-, Myristin- und Stearinsäure. Der Anteil dieser Vinylester im Polymerisat beträgt mindestens 40 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 50 Gew.-%.

20 Die Verwendung der Vinylester aliphatischer Fettsäuren ist bevorzugt, darunter insbesondere Vinylacetat. Die genannten Vinylester können im Polyvinylester auch nebeneinander vorliegen.

25 Bei den Maleinsäure- und Fumarsäureestern des Copolymerisats von einwertigen aliphatischen Alkoholen der Kettenlänge C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> handelt es sich um solche von gesättigten Alkoholen der Kettenlänge C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> oder um solche mit einwertigen aliphatischen ungesättigten Alkoholen der Kettenlänge C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>, vorzugsweise jedoch um solche mit gesättigten Alkoholen der Kettenlänge C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, insbesondere 30 Dibutylmaleinat oder Di-2-ethylhexylmaleinat und/oder -fumarat, weiterhin um die Ester aliphatischer Carbonsäuren der Kettenlänge C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> mit ungesättigten Alkoholen der Kettenlänge C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>, oder um Ester von ungesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren mit Polyethylenglykolen und/oder Polypropylenglykolen. Der

Anteil dieser Monomergruppe, gegebenenfalls in Kombination mit weiteren Comonomeren, beträgt 5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%.

Die Verwendung von Dibutylmaleinat und/oder -fumarat ist besonders bevorzugt.

5

Zu weiteren Comonomeren, die im Copolymerisat Verwendung finden können, gehören die Acrylsäure- und Methacrylsäureester von einwertigen aliphatischen gesättigten Alkoholen und Etheralkoholen der Kettenlänge C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylnitril und Methacrylnitril, Ethylen, Butadien, Isopren,

10 Isobutylen, Propylen, C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub> alpha-Olefine, 2-Chlor-butadien, 2,3-Dichlorbutadien, Tetrafluorethylen, Styrol, Vinylether von einwertigen aliphatischen gesättigten Alkoholen der Kettenlänge C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Halbester der Malein- bzw. Fumarsäure und  
15 der Itaconsäure mit einwertigen aliphatischen gesättigten Alkoholen der Kettenlänge C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze, Vinylpyrrolidon, Amide der Acryl- und Methacrylsäure und N-Methylolamide der Acryl- und Methacrylsäure sowie deren Ether, N-Vinyl-N-methylacetamid, Acrylsäureester des Diethylaminoethanols und/oder Methacrylsäureester des  
20 Dimethylaminoethanols, Acrylsäure- und Methacrylsäureester von zweiwertigen aliphatischen Alkoholen der Kettenlänge C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, Divinyl- und Diallylester von gesättigten und ungesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren der Kettenlänge C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>, Vinyl- und Allylester der Acrylsäure und Crotonsäure, Triallylcyanurat und Natrium-2-sulfoethylmethacrylat. Bevorzugt sind als weitere Comonomere Ethylen,  
25 die Acrylsäureester einwertiger aliphatischer gesättigter Alkohole der Kettenlänge C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> oder C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub> alpha-Olefine.

Vorzugsweise werden jedoch neben den beiden oben genannten Gruppen der Vinylester und Maleinate keine weiteren Comonomere verwendet.

30

Als Emulgatoren eignen sich Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze von gradkettigen aliphatischen Carbonsäuren der Kettenlänge C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>, Natriumhydroxyoctadecansulfonat, Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze von

Hydroxyfettsäuren der Kettenlänge C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> und deren Sulfierungs- bzw. Acetylierungsprodukte, Alkylsulfate, auch als Triethanolaminsalze, Alkyl-(C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>)-sulfonate, Alkyl(C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>)-arylsulfonate, Dimethyldialkyl(C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>)-ammoniumchlorid, Acyl-, Alkyl-, Oleyl- und Alkylaryloxethylate und ihre Sulfierungsprodukte,

5 Alkalosalze der Sulfobernsteinsäureester mit aliphatischen gesättigten einwertigen Alkoholen der Kettenlänge C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>, Sulfobernsteinsäure-4-Ester mit Polyethylenglykolethern von einwertigen aliphatischen Alkoholen der Kettenlänge C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub> (Di-Natriumsalz), Sulfobernsteinsäure-4-Ester mit Polyethylenglykolnonylphenylether (Di-Natriumsalz), Sulfobernsteinsäure bis-10 cyclohexylester (Natriumsalz), Ligninsulfonsäure sowie deren Calcium-, Magnesium-, Natrium- und Ammoniumsalze, Polyoxyethylen-sorbitanmonooleat mit 20 Ethylenoxidgruppen, Harzsäuren, hydrierte und dehydrierte Harzsäuren sowie deren Alkalosalze, dodecyliertes Diphenyletherdisulfonsaures Natrium sowie Copolymeren aus Ethylenoxyd und Propylenoxyd mit einem Mindestgehalt von 15 10 Gew.-% Ethylenoxid. Vorzugsweise werden als Emulgatoren verwendet: Natriumlaurylsulfat, Natriumlaurylethersulfat, ethoxyliert (3 Ethylenoxidgruppen); die Polyethylenglykol(4-20)ether des Oleylalkohols sowie die Polyethenoxid-(4-14)ether von Nonylphenol.

20 Insbesondere eignen sich nichtionische Emulgatoren und zwar die Polyethenoxid(4-20)ether von Oleylalkohol. Diese Verbindungen werden von 0,1 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf die Menge der Gesamtmonomeren, verwendet, vorzugsweise 0,2 bis 0,85 Gew.-%, und besonders bevorzugt 0,35 bis 0,7 Gew.-%.

25 Mindestens einer der verwendeten Poly(vinylalkohole) besitzt einen Hydrolysegrad von 85 bis 90 Mol-% und Viskositäten der 4 gew.-%igen wässrigen Lösungen bei 20°C von 2 bis 70 mPa·s.

30 Mindestens ein anderer verwendeter Poly(vinylalkohol) besitzt einen Hydrolysegrad von über 90 Mol-%, und zwar vorzugsweise 90,5 bis 94 Mol-% und Viskositäten der 4 gew.-%igen wässrigen Lösungen bei 20°C von 2 bis 70 mPa·s.

Der Poly(vinylalkohol) dient als Schutzkolloid. Seine Gesamtmenge beträgt 1 bis 12 Gew.-%, bezogen auf die Masse der Gesamtmonomeren. Vorzugsweise beträgt die verwendete Menge 2 bis 10 Gew.-%, und besonders bevorzugt 3 bis 8 Gew.-%.

- 5     Als weitere Stabilisierungsmittel zur Herstellung der Dispersion eignen sich Methylcellulosen, Hydroxyethyl- und Propylcellulosen sowie Natriumcarboxymethylcellulose. Diese können prinzipiell zur Anpassung spezifischer Eigenschaften wie Glanz und Wasserdampfdurchlässigkeit sowie zur Stabilitätsverbesserung mitverwendet werden. In diese Verbindungsgruppe fallen
- 10    Gelatine, Kasein, Stärke, Gummi arabicum, Hydroxyethylstärke, Natriumalginat, Lactose, Siliciumdioxid sowie Homo- oder Copolymerisate aus den zur Herstellung des Copolymerisats verwendeten Polymeren, bzw. ihrer wasserlöslichen Salze, beispielsweise Polyacrylsäure und Polyvinylpyrrolidon. Diese Verbindungen können ebenso wie der verwendete Polyvinylalkohol und die Celluloseether auch
- 15    als Verdickungsmittel verwendet werden und nach der Beendigung der Polymerisation zur Einstellung einer geeigneten Applikationsviskosität zugesetzt werden.

Vorzugsweise werden keine weiteren Stabilisierungsmittel während der

- 20    Polymerisation verwendet bzw. zugesetzt.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung stellt eine weichmacherfreie, wässrige copolymerre Poly(vinylester)-Dispersion als Bestandteil einer Lebensmittelbeschichtungsmasse dar, enthaltend:

- 25    A) 100 Gewichtsteile eines Copolymerisates aus 40 bis 95 Gew.-% Vinylacetat und 5 bis 60 Gew.-% Dibutylmaleinat und/oder Fumarat, und gegebenenfalls weiteren Comonomeren,
- 30    B) 0,35 bis 0,7 Gewichtsteile eines ethoxylierten Oleylalkohols,
- C) 3 bis 8 Gewichtsteile eines Gemisches von Poly(vinylalkoholen), bestehend zu

mindestens 0,1, vorzugsweise mindestens 2, Gewichtsteilen aus mindestens einem Poly(vinylalkohol) vom Hydrolysegrad von 85 bis 90 Mol-% sowie

5 mindestens 0,1, vorzugsweise mindestens 1 Gewichtsteilen aus mindestens einem Poly(vinylalkohol) vom Hydrolysegrad von 90,5 bis 94 Mol-%

Der Feststoffgehalt der Dispersion beträgt 20 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-%, und besonders bevorzugt 40 bis 55 Gew.-%.

10 Die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Dispersionen erfolgt vorzugsweise durch radikalische Emulsionspolymerisation. Die Polymerisation kann im Batchverfahren, im Zulaufverfahren, oder kombinierten Batch/Zulauf-Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise wird jedoch im Zulaufverfahren gearbeitet, wobei üblicherweise ein Teil der Monomeren (1 bis 15 Gew.-%) zum 15 Starten der Polymerisation vorgelegt werden.

Als Initiatoren werden beispielsweise verwendet: Wasserstoffperoxid, Benzoylperoxid, Cyclohexanonperoxid, Isopropylcumylhydroperoxid, Persulfate des Kaliums, Natriums und Ammoniums, Peroxide von geradzahligen gesättigten 20 einwertigen aliphatischen Carbonsäuren der Kettenlänge C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>, Tertiärbutylhydroperoxid, Ditertiärbutylperoxid, Diisopropylpercarbonat, Azoisobuttersäuredinitril, Acetylhexylsulfonylperoxid, Tertiärbutylperbenzoat, Tertiärbutylperoctoat, Bis-(3,5,5-trimethyl)-hexanoylperoxid, Tertiärbutylperpivalat, Hydroperoxypinan, p-Methanhydroperoxid. Die vorgenannten Verbindungen 25 können auch innerhalb eines Redoxsysteme verwendet werden, wobei Übergangsmetallsalze wie Eisen-II-sulfat oder andere Reduktionsmittel mitverwendet werden. Als Reduktionsmittel bzw. Regler können Alkalalisalze der Oxymethansulfinsäure, Mercaptane der Kettenlänge C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>, Buten-(I)-ol-(3), Hydroxylaminsalze, Natriumdialkyldithiocarbamat, Natriumbisulfit, 30 Ammoniumbisulfit, Natriumdithionit, Diisopropylxanthogendisulfid, Ascorbinsäure, Weinsäure, Isoascorbinsäure, Borsäure, Harnstoff und Ameisensäure mitverwendet werden.

Vorzugsweise werden jedoch wasserlösliche Persulfate, insbesondere Ammoniumpersulfat oder Natriumpersulfat zum Starten der Polymerisation verwendet.

- 5 Nach Abschluss der Polymerisation kann zur Entmonomerisierung eine weitere Nachbehandlung, vorzugsweise mit Redoxkatalysatoren, wie zum Beispiel Kombinationen aus Oxidationsmitteln mit Reduktionsmitteln wie Ascorbinsäure, angeschlossen werden.
- 10 Der Dispersion können am Ende weitere Hilfsstoffe zugesetzt werden. In diese Gruppe fallen beispielsweise die genannten Stabilisierungsmittel. Als Zusätze eignen sich Stabilisatoren wie Neutralisierungsmittel und Komplexbildner. Beispielhaft genannt seien Alkali-, Ammonium-, Calciumhydroxide, -carbonate, -phosphate, Alkalosalze der Ethyldiamintetraessigsäure und
- 15 N-Hydroxyethylendiamin-tri-essigsäure, Zitronensäure, sowie Natriumacetat und Phosphorsäure, Ammoniumchlorid, Natriumsulfat, Homopolymerisat aus 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfon-säure und ihrer Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze, sowie Stoffe zum Schutze der Dispersion gegen mikrobiellen Befall. Vorzugsweise werden Konservierungsmittel verwendet, die in den einschlägigen Verordnungen zu lebensmittelrechtlichen Vorschriften über
- 20 Zusatzstoffe für Käse zugelassen sind.

Zur Einstellung der Dispersion zur fertigen Käsedeckmasse können die in den einschlägigen Positivlisten zugelassenen Farbstoffe wie Karoten (E 160a), Annato (E 160b), Carbo Medicinalis vegetabilis (E 153), Titandioxid (E 171), Tartrazin (E 102), Chinolingelb (E 104), Sonnengelb FCF (E 110), Cochenillerot A (E 124), Indigotin (E 132), Brillantschwarz BN (E 151) oder Litholruber BK (E 180) verwendet werden.

- 30 Eine besonders bevorzugte Auswahl der verwendeten Rohstoffe zur Herstellung der Dispersion und zur Konfektionierung entspricht den Richtlinien der holländischen Warenwert B.1.4 und/oder der "XIV. Empfehlung, Teil B der BGVV".

Die erfindungsgemäßen Dispersionen weisen gegenüber herkömmlichen Produkten bei gleichbleibend hoher Viskosität einen deutlich verbesserten Filmglanz und gleichzeitig eine verbesserte Scherstabilität aus. Sie eignen sich speziell als Bestandteil zur Herstellung von Lebensmitteldeckmassen,

5 insbesondere als Hilfsmittel für die Hartkäsereifung, jedoch auch zur Beschichtung anderer Lebensmittel, wie beispielsweise Früchten, Nüssen und Fleischwaren und Saatgut.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Angaben über Teile  
10 und Prozente beziehen sich auf das Gewicht, sofern nicht anders vermerkt.

#### Beispiel 1

##### Herstellung einer Dispersion für eine erfindungsgemäße Lebensmitteldeckmasse

15 In einem zylindrischen Glaskesselreaktor mit Heiz/Kühlbad, Ankerrührer, Dosiervorrichtungen und Rückflusskühler wurden in 112 Teilen entionisiertem Wasser 4,1 Teile PVA BP-28 (teilverseifter Polyvinylalkohol der Firma Chang-Chun Petrochemical Co., Ltd. vom Hydrolysegrad 86 - 89 Mol-% und einer mittleren Viskosität von 60 - 70 mPa·s- %, gemessen in 4 %iger wässriger Lösung  
20 bei 20 °C), sowie 2,9 Teile <sup>®</sup>Mowiol 30-92 (höherverseifter Polyvinylalkohol vom Hydrolysegrad 91,5 - 93,3 Mol-% und einer mittleren Viskosität von 28 - 32 mPa·s, gemessen in 4 %iger wässriger Lösung) sowie 0,5 Teile <sup>®</sup>Genapol O-200 (ethoxilierter Oleylalkohol der Firma Clariant GmbH mit einem mittleren Ethoxylierungsgrad von 20 mol Ethylenoxid) zusammen mit 0,11 Teilen  
25 wasserfreiem Natriumacetat suspendiert und anschließend bei einer Temperatur von mindestens 80°C gelöst. Diese Lösung wurde über Nacht auf Raumtemperatur abgekühlt. Vor der Polymerisation wurden 0,11 Teile Eisessig zugesetzt und der Versuchsanfang aufgeheizt. Bei 65°C wurden 5,7 % von insgesamt 100 Teilen Monomergemisch, bestehend aus 70 Teilen Vinylacetat und  
30 30 Teilen Di-n-butylmaleinat zum Starten der Polymerisation innerhalb von 10 min zugegeben. Der Reaktionsstart erfolgte durch Zusatz von 0,2 Teilen Ammoniumperoxodisulfat in 2,05 Teilen deionisiertem Wasser. Nach der

Anpolymerisation (ca. 15 Minuten) wurde das restliche Monomergemisch innerhalb von 3,5 Stunden zudosiert, wobei gleichzeitig eine Lösung von 0,06 Teilen Ammoniumperoxodisulfat in 5,7 Teilen Wasser parallel dosiert wurde. Die Reaktionstemperatur wurde während dieser Zeit bei 70 bis 72°C gehalten.

- 5 Nach dem Ende der Zuläufe wurden 0,06 Teile Ammoniumperoxodisulfat in 5,7 Teilen Wasser zugesetzt und anschließend bis ca. 90°C 1 Stunde nachpolymerisiert. Zur Reduktion der Restmonomeren wurde in der Abkühlphase durch Zusatz von 0,1 Teilen 30 %igem Wasserstoffperoxid (bei 80°C) und 0,26 Teilen Ascorbinsäure (bei 75°C) nachpolymerisiert. Zur Einstellung eines pH-Wertes von 4,5 wurde der fertigen Dispersion bei Raumtemperatur noch 1,7 Teile 10 %ige Natronlauge zugesetzt. Man erhielt eine koagulatfreie Dispersion vom Feststoffgehalt 45 %, einem Restvinylacetatgehalt von 0,12 %, einer Viskosität von 16.100 mPa·s (Brookfield RVT, Spindel 6, 20 U/Min., 23°C).
- 10
- 15 Vergleichsbeispiele V1 bis V3

Gemäß der obigen Vorgehensweise stellte man ebenfalls Dispersionen im Viskositätszielbereich von 15.000 bis 20.000 mPa·s und einem Feststoffanteil von 45 %, jedoch mit anderen Stabilisierungsmittel-Kombinationen her. Die

- 20 verwendeten Materialien und die Messdaten der Dispersionen sind in der Tabelle 1 zusammengefasst. Die Restvinylacetatgehalte lagen in allen Fällen < 0,15 %.

Tabelle 1

Beispiel	Stabilisierungssystem	Viskosität (Brookfield RVT)
1	4,1 GT PVA BP-28 2,9 GT Mowiol 30-92 <sup>1)</sup> 0,5 GT Genapol O-200	16.100 mPa·s
V1	4,1 GT PVA BP-28 2,9 GT Mowiol 30-92	18100 mPa·s
V2	3,5 GT Mowiol 40-88 3,5 GT Mowiol 26-88 0,5 GT Genapol O-200	16400 mPa·s
V3	2 GT Mowiol 40-88 5 GT Mowiol 26-88	15.600 mPa·s

<sup>1)</sup> ®Mowiol ist der Handelsname für Polyvinylalkohol der Firma Clariant GmbH. Die

5 Nomenklatur "XX-YY" kennzeichnet mit XX die Viskosität der 4 %igen wässrigen Lösung bei 20°C in mPa·s und mit YY den mittleren Hydrolysegrad in Mol-%.

Verwendete anwendungstechnische Untersuchungsmethoden für die Ausprüfung als Lebensmittelbeschichtungsmasse

10

#### Messung des Filmglanzes

Die Messung des Filmglanzes erfolgte mit einem Dr. Lange Labor-Reflektometer RL 3 der Firma Dr. Bruno Lange GmbH. Die zu untersuchenden Proben wurden 15 mit einer Nassschichtdicke von 300 µm mit Hilfe eines Kastenrakels der Firma Erichsen auf eine Glasplatte aufgezogen und anschließend 24 Stunden bei Raumtemperatur getrocknet. Das Laborreflektometer wird mit Hilfe des Kalibrierstandards A (polierte, hochglänzende Schwarzglasplatte) zunächst kalibriert. Der Messkopf des Reflektometers wird auf die Oberfläche der zu 20 untersuchenden Probe aufgesetzt und die Messung ausgelöst. Das Reflektometer misst nacheinander bei verschiedenen Einfallswinkeln. Die Messung wird als Dreifachbestimmung an drei verschiedenen Aufsetzpunkten auf der zu untersuchenden Oberfläche durchgeführt und der arithmetische Mittelwert

berechnet. Ausgewertet wurden die Ergebnisse der Messungen bei 20 ° Einfallswinkel, deren gemittelte Skalenteile angegeben werden.

#### Bestimmung der Scherstabilität im Schnellrührertest

5

Ca. 400 g der zu untersuchenden Dispersion, von der vorher die Viskosität bei 23°C gemessen wurde, werden in eine 500 ml PE-Weithalsflasche mit Schraubverschluss gegeben. Der Verschluss wird mit einem Loch versehen, durch welches der verwendete Rührer (Propellerrührer dreiflügelig, ca. 45 mm)

10 durchgeführt wird. Die Dispersion wird für 2 Stunden bei 2.000 U/min mit einem Rührmotor IKA Laborrührer RW 20 D2M gerührt. Danach wird die Dispersion innerhalb von 2 Stunden auf 23°C abgekühlt, die Viskosität gemessen und nach 24 Stunden nochmals die Viskosität gemessen. Der prozentuale Viskositätsabfall wird wie folgt bestimmt:

15

% Viskositätsabfall = [Ausgangsvisk. - Endvisk. n. 24 h] / [Ausgangsvisk.] · 100

#### Wachshaftungstest

20 Die Filme werden hergestellt, indem 80 g einer mit dem Lebensmittelzusatzstoff E 160b (Handelsware der Firma CSK Food Enrichment N.V.) versetzten und auf 14 % Feststoff verdünnten Dispersion über eine Gaze auf eine mit Rand versehene Metallplatte mit einer Oberfläche von 314 cm<sup>2</sup> ausgegossen werden. Auf diese Weise ergibt sich ein getrockneter Polymerfilm von 300 µm

25 Schichtstärke. Aus diesem Film wird ein rundes Filmstück mit einem Durchmesser von 60 mm ausgeschnitten und über eine Zeitdauer von 48 h bei einer Temperatur von 23°C und bei 50 % rel. Luftfeuchte konditioniert. Mit dem erhaltenen Filmstück wird ein mit einem Metallflansch versehener Glaszylinder verschlossen, in den vorher 0,5 g Wasser eingewogen wurden. Danach wird die Filmoberseite mit

30 komplett geschmolzenem gelbem Wachs (®Paradip Yellow B1 der Firma Paramelt B. V.) (80°C) 4 mm stark beschichtet. Nach einer Standzeit von 5 h bei 23°C und 50 % rel. Luftfeuchte wird der Verbund Polymerfilm/Wachs vom Glaszylinder abgenommen und durch Auseinanderziehen per Hand getrennt. Die Haftung wird

je nach Trennwiderstand beurteilt:

(+) = Gute Adhäsion mit stärkerer Deformation des Polymerfilms beim Trennen.

5 ( +/- ) = Mittelgute Adhäsion mit mittelstarker Deformation des Polymerfilms beim Trennen.

(-) = Schlechtere Adhäsion mit nur gering auftretender Deformation des Polymerfilms beim Trennen.

## 10 Wasseraufnahme der Filme

Ein Teil Käsedeckendispersion wird mit 2 Teilen destilliertem Wasser verdünnt. Mit dieser Verdünnung wird ein Gießfilm hergestellt, aus dem nach 24-stündigem Trocknen ca. 3 x 3 cm große Quadrate von ca. 400 mg Gewicht geschnitten

15 werden. Diese Filmstücke werden 24 Stunden bei Raumtemperatur im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die getrockneten Filmstücke werden ausgewogen und in einer bedeckten Petrischale mit destilliertem Wasser komplett blasenfrei bedeckt. Nach 24 Stunden trocknet man jedes Filmstück zwischen zwei Lagen adsorbierendem Papiers und wiegt es anschließend gleich.

20

Die Wasseraufnahme in % ergibt sich aus dem Quotienten:

(Gewicht des gequollenen Films/Gewicht des getrockneten Films) · 100 - 100

Tabelle 2: Ergebnisse der anwendungstechnischen Prüfungen

Beispiel	Filmglanz SKT	Scherstabilität (%) Viskositätsabfall)	Wasseraufnahme %	Wachshaftung
1	81	73,5 %	15,2 %	(+)
V1	62	95,5 %	40,6 %	(-)
V2	99	79,5 %	19,8 %	(-)
V3	40	94,1 %	Film reemulgiert	(-)

5 Diese Beispiele verdeutlichen das vorteilhafte Zusammenspiel der Komponenten in der erfindungsgemäßen Auswahl an Stabilisierungsmitteln. Die Forderung nach deutlich verbessertem Filmglanz bei hoher Scherstabilität, d.h. geringem prozentualen Viskositätsabfall nach Rührbehandlung wird zunächst sowohl von Beispiel 1, als auch von Vergleichsbeispiel 2 erfüllt, welche beide jeweils die

10 Komponente B) (ethoxylierten Fettalkohol) enthalten. Das erfindungsgemäße Beispiel 1 weist gegenüber dem Vergleichsbeispiel V2 zusätzlich zum Poly(vinylalkohol) vom Hydrolysegrad von 88 Mol-% noch Poly(vinylalkohol) vom Hydrolysegrad von über 90 Mol-% auf und besitzt mit dieser Auswahl eine vorteilhafte Verbesserung in den für eine Käsedeckbeschichtungsmasse wichtigen

15 Eigenschaften der Wachshaftung und der verringerten Wasseraufnahme, die dazu führt, dass bei der Lagerung die beschichteten Hartkäse während der Reifeperiode auf Regalböden in Feuchträumen durch Absorption von Wasser weniger stark anquellen und damit das Kleben der Käselaibe am Brett reduziert wird.

20 Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel V4

Gemäß der Vorgehensweise zur Herstellung der Dispersion im Beispiel 1 stellte man zwei weitere Dispersionen her. Diesmal wurden nur 82 Teile Wasser in der Vorlage verwendet und als Monomergemisch wurden 60 Teile Vinylacetat und 40 Teile Dibutylmaleinat verwendet. Als Stabilisierungsmittel wurden die in der Tabelle 3 aufgeführten Komponenten verwendet. Der Zielbereich der Viskosität

lag bei 12.000 bis 18.000 mPa·s und die Feststoffgehalte bei  $52 \pm 0,15\%$ . Man erhielt koagulatfreie Dispersionen mit Restvinylacetatgehalten von < 0,15 %.

Tabelle 3

5

Beispiel	Stabilisierungssystem	Viskosität (Brookfield RVT)
2	2,9 GT Mowiol 56-88 2,1 GT Mowiol 30-92 0,5 GT Genapol O-200	17.300 mPa·s
V4	1 GT Mowiol 40-88 4 GT Mowiol 26-88 0,5 GT Genapol O-200	14.800 mPa·s

## Vergleichsbeispiel V5

®Mowilith SDM 4210 KL, eine von der Firma Clariant GmbH vertriebene  
 10 Dispersion zur Herstellung von Lebensmitteldeckmassen mit dem  
 Spezifikationsbereich der Viskosität von 12.000 - 18.000.mPa·s und einem  
 Feststoffgehalt von ca. 45 %.

Zusätzlich wurde an diesen Produkten mit Hilfe eines kombinierten Laser-Streu-  
 15 und Beugungsgerätes zur Bestimmung der Verteilungskurven der  
 Partikelgrößenverteilung (Mastersizer Micro Plus der Firma Malvern Instruments  
 Ltd.) eine Analyse des Massen-Anteils an aggregierten Partikeln bezogen auf die  
 Gesamtheit aller Partikeln durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4  
 aufgelistet.

20

Die Produkte wiesen damit folgende anwendungstechnische Eigenschaften auf:

Tabelle 4: Ergebnisse der anwendungstechnischen Prüfungen

Bei-spiel	Aggregate Gew. %	Filmglanz SKT	Scherstabilität (%) Viskositätsabfall)	Wasserauf-nahme %	Wachshaftung
2	10,7 %	97	68,8 %	16,5 %	(+)
V4	8 %	110	81,9 %	24,8 %	(+/-)
V5	48 %	75	85 %	31,0 %	nicht bestimmt

5 In dieser Aufstellung wird deutlich, dass gegenüber dem Beispiel V5, einer handelsüblichen Käsedeckdispersion, im Beispiel 2 (und auch im Vergleichsbeispiel V4) durch eine verringerte Teilchenagglomeration im Viskositätsfenster von 12.000 bis 18.000 mPa·s ein deutlich höheres Niveau an Filmglanz erzielt werden kann. Das Vergleichsbeispiel V4, welches keinen

10 Poly(vinylalkohol) vom Hydrolysegrad > 90 mol-%, jedoch schon ethoxylierten Fettalkohol enthält, erfüllt die anwendungstechnischen Forderungen an eine Käsedeckdispersion bereits teilweise, jedoch erst mit der Anwesenheit aller erfindungsgemäßen Komponenten im Beispiel 2 wird in der Gesamtheit das vorteilhafte Eigenschaftsbild mit hohem Glanz, niedrigem Rührverlust, niedriger

15 Wasseraufnahme und guter Wachshaftung erzielt.

## Patentansprüche

1. Lebensmittelbeschichtungsmasse enthaltend eine weichmacherfreie,  
wässrige copolymeres Poly(vinylester)-Dispersion, die

5

A) 100 Gewichtsteile eines Copolymerisats aus 40 bis 95 Gew.-% Vinylresten von  
aliphatischen, gesättigten Carbonsäuren, vorzugsweise Fettsäuren mit einer  
Kettenlänge von C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, 5 bis 60 Gew.-% Maleinsäureestern und/oder  
Fumarsäureestern von einwertigen aliphatischen Alkoholen mit einer Kettenlänge  
10 von C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, und gegebenenfalls weiteren Comonomeren,

B) 0,1 bis 1,0 Gewichtsteile eines Emulgators, vorzugsweise eines nichtionischen  
Emulgators,

15 C) 1 bis 12, vorzugsweise 3 bis 8, Gewichtsteile eines Gemisches von mindestens  
zwei Poly(vinylalkoholen), bestehend zu

mindestens 0,1 Gewichtsteilen aus mindestens einem Poly(vinylalkohol) vom  
Hydrolysegrad von 85 bis 90 Mol-%

20 sowie

mindestens 0,1 Gewichtsteilen aus mindestens einem Poly(vinylalkohol) vom  
Hydrolysegrad von über 90 Mol-%, vorzugsweise von 90,5 bis 94 Mol-%,

und

25

D) gegebenenfalls weitere Stabilisierungsmittel aufweist.

2. Lebensmittelbeschichtungsmasse enthaltend eine weichmacherfreie,  
wässrige copolymeres Poly(vinylester)-Dispersion nach Anspruch 1, dadurch  
30 gekennzeichnet, dass die Dispersion als Vinylester von aliphatischen gesättigten  
Carbonsäuren der Kettenlänge C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat,  
Vinylbutyrat, Vinylisobutyrat, Vinylpivalat, Vinyl-2-ethyl-hexanoat, Vinylester von

$\alpha$ -verzweigten Carbonsäuren mit 9 oder 11 Kohlenstoffatomen im Säurerest oder Vinylester der Laurin-, Palmitin-, Myristin- und Stearinsäure oder Mischungen von diesen enthält, vorzugsweise Vinylacetat.

5    3. Lebensmittelbeschichtungsmasse enthaltend eine weichmacherfreie, wässrige copolymerne Poly(vinylester)-Dispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion die Vinylester von aliphatischen gesättigten Carbonsäuren der Kettenlänge C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> in einer Menge von vorzugsweise mindestens 50 Gew.-% enthält.

10

4. Lebensmittelbeschichtungsmasse enthaltend eine weichmacherfreie, wässrige copolymerne Poly(vinylester)-Dispersion nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion als Maleinsäure- und Fumarsäureester von einwertigen aliphatischen Alkoholen der Kettenlänge C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> Ester von gesättigten Alkoholen der Kettenlänge C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> oder Ester von einwertigen aliphatischen ungesättigten Alkoholen der Kettenlänge C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>, vorzugsweise Ester mit gesättigten Alkoholen der Kettenlänge C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, insbesondere Dibutylmaleinat oder Di-2-ethylhexylmaleinat und/oder -fumarat, enthält oder dass die Dispersion Ester aliphatischer Carbonsäuren der Kettenlänge C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> mit ungesättigten Alkoholen der Kettenlänge C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>, oder Ester von ungesättigten aliphatischen Dicarbonsäuren mit Polyethylenglykolen und/oder Polypropylenglykolen enthält.

25    5. Lebensmittelbeschichtungsmasse enthaltend eine weichmacherfreie, wässrige copolymerne Poly(vinylester)-Dispersion nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion die Monomergruppe der Maleinsäure- und Fumarsäureester gegebenenfalls in Kombination mit weiteren Comonomeren, in einer Menge von vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-% enthält.

30

6. Lebensmittelbeschichtungsmasse enthaltend eine weichmacherfreie, wässrige copolymerne Poly(vinylester)-Dispersion nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion als

Emulgatoren, Komponente B), Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze von gradkettigen aliphatischen Carbonsäuren der Kettenlänge C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>, Natriumhydroxyoctadecansulfonat, Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze von Hydroxyfettsäuren der Kettenlänge C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> und deren Sulfierungs- bzw.

- 5 Acetylierungsprodukte, Alkylsulfate, Triethanolaminsalze, Alkyl-(C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>)-sulfonate, Alkyl(C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>)-arylsulfonate, Dimethyldialkyl(C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>)-ammoniumchlorid, Acyl-, Alkyl-, Oleyl- und Alkylaryloxethylate und ihre Sulfierungsprodukte, Alkalosalze der Sulfobernsteinsäureester mit aliphatischen gesättigten einwertigen Alkoholen der Kettenlänge C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>, Sulfobernsteinsäure-4-Ester mit Polyethylenglykolethern von
- 10 einwertigen aliphatischen Alkoholen der Kettenlänge C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub> (Di-Natriumsalz), Sulfobernsteinsäure-4-Ester mit Polyethylenglykolnonylphenylether (Di-Natriumsalz), Sulfobernsteinsäure bis-cyclohexylester (Natriumsalz), Ligninsulfonsäure sowie deren Calcium-, Magnesium-, Natrium- und Ammoniumsalze, Polyoxyethylen-sorbitanmonooleat mit 20 Ethylenoxidgruppen,
- 15 Harzsäuren, hydrierte und dehydrierte Harzsäuren sowie deren Alkalosalze, dodecyliertes Diphenyletherdisulfonsaures Natrium oder Copolymer aus Ethylenoxyd und Propylenoxyd mit einem Mindestgehalt von 10 Gew.-% Ethylenoxid enthält, vorzugsweise Natriumlaurilsulfat, Natriumlaurylethersulfat, Polyethylenglykol(4-20)ether des Oleylalkohols oder Polyethenoxid(4-14)ether von
- 20 Nonylphenol.

7. Lebensmittelbeschichtungsmasse enthaltend eine weichmacherfreie, wässrige copolymer Poly(vinylester)-Dispersion nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion die
- 25 Emulgatoren in einer Menge im Bereich von 0,2 bis 0,85 Gew.-Teilen enthält, bevorzugt von 0,35 bis 0,7 Gew.-Teilen.

8. Lebensmittelbeschichtungsmasse enthaltend eine weichmacherfreie, wässrige copolymer Poly(vinylester)-Dispersion nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion als Komponente C) einen ersten Poly(vinylalkohol) enthält, der einen Hydrolysegrad von 85 bis 90 Mol-% besitzt und eine Viskosität seiner 4 gew.-%igen wässrigen Lösung bei 20°C von 2 bis 70 mPa·s aufweist, und einen zweiten Poly(vinylalkohol),

der einen Hydrolysegrad im Bereich von 90,5 bis 94 Mol-% besitzt und eine Viskosität seiner 4 gew.-%igen wässrigen Lösung bei 20°C von 2 bis 70 mPa·s aufweist.

9. Verfahren zum Herstellen einer weichmacherfreien wässrigen copolymeren

5 Poly(vinylester)-Dispersion als Bestandteil in einer Lebensmittelbeschichtungsmasse nach einem der Ansprüche 1 bis 8 durch radikalische Emulsionspolymerisation, bei der die Zugabe der Monomeren im Batchverfahren, im Zulaufverfahren, oder im kombinierten Batch/Zulauf-Verfahren vorgenommen wird, wobei vorzugsweise Monomere in einer Menge im Bereich  
10 von 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren, zum Starten der Polymerisation vorgelegt werden.

10. Verwendung einer weichmacherfreien, wässrigen copolymeren Poly(vinylester)-Dispersion, enthaltend

15 A) 100 Gewichtsteile eines Copolymerisats aus 40 bis 95 Gew.-% Vinylestern von aliphatischen, gesättigten Carbonsäuren und 5 bis 60 Gew.-% Maleinsäureestern und/oder Fumarsäureestern von einwertigen aliphatischen Alkoholen mit einer Kettenlänge von C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> und gegebenenfalls weiteren Comonomeren,

20 B) 0,1 bis 1,0 Gewichtsteile eines Emulgators,

C) 1 bis 12 Gewichtsteile eines Gemisches von mindestens zwei Poly(vinylalkoholen), bestehend zu

25 mindestens 0,1 Gewichtsteilen aus mindestens einem Poly(vinylalkohol) vom Hydrolysegrad von 85 bis 90 Mol-% sowie  
mindestens 0,1 Gewichtsteilen aus mindestens einem Poly(vinylalkohol) vom  
30 Hydrolysegrad von über 90 Mol-%,

und

D) gegebenenfalls weiteren Stabilisierungsmitteln

in Lebensmittelbeschichtungsmassen.

- 5    11.    Verwendung gemäß Anspruch 10 in einer Lebensmittelbeschichtungsmasse zur Oberflächenbehandlung oder -beschichtung von Hart- oder Schnittkäse.
12.    Verwendung gemäß Anspruch 10 in einer Lebensmittelbeschichtungsmasse zur Oberflächenbehandlung oder -beschichtung von Fleischwaren, Früchten,
- 10    Nüssen oder Saatgut.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/14709

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F218/08 C08F222/14 C09D131/04 A23C19/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C09D A23C C08L C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 694 056 A (LENNEY WILLIAM E) 15 September 1987 (1987-09-15) claims 1,2 ----	1-9
A	EP 0 167 477 A (HORN JUTTA ;BEUTTENMULLER ALBERT (DE)) 8 January 1986 (1986-01-08) claim 5 ----	1-12
A	GB 1 044 610 A (GRACE W R & CO) 5 October 1966 (1966-10-05) claim 7 -----	1-12

 Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
28 March 2003	04/04/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Rodriguez, L

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/14709

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 4694056	A	15-09-1987	CA DE GB JP JP JP	1243439 A1 3329099 A1 2125420 A ,B 1659640 C 3022917 B 59053570 A		18-10-1988 16-02-1984 07-03-1984 21-04-1992 27-03-1991 28-03-1984
EP 0167477	A	08-01-1986	AT DE DE WO DK EP	40266 T 3513042 A1 3567792 D1 8504555 A1 565185 A 0167477 A1		15-02-1989 02-01-1986 02-03-1989 24-10-1985 05-12-1985 08-01-1986
GB 1044610	A	05-10-1966	DE FR FR GB	1570685 A1 88869 E 1425831 A 1024607 A		08-01-1970 07-04-1967 08-04-1966 30-03-1966

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/14709

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 7 C08F218/08 C08F222/14 C09D131/04 A23C19/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C09D A23C C08L C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 694 056 A (LENNEY WILLIAM E) 15. September 1987 (1987-09-15) Ansprüche 1,2 ----	1-9
A	EP 0 167 477 A (HORN JUTTA ;BEUTTENMULLER ALBERT (DE)) 8. Januar 1986 (1986-01-08) Anspruch 5 ----	1-12
A	GB 1 044 610 A (GRACE W R & CO) 5. Oktober 1966 (1966-10-05) Anspruch 7 -----	1-12

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
28. März 2003	04/04/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Rodriguez, L
--	---

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 02/14709

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4694056	A	15-09-1987	CA	1243439 A1	18-10-1988
			DE	3329099 A1	16-02-1984
			GB	2125420 A ,B	07-03-1984
			JP	1659640 C	21-04-1992
			JP	3022917 B	27-03-1991
			JP	59053570 A	28-03-1984
EP 0167477	A	08-01-1986	AT	40266 T	15-02-1989
			DE	3513042 A1	02-01-1986
			DE	3567792 D1	02-03-1989
			WO	8504555 A1	24-10-1985
			DK	565185 A	05-12-1985
			EP	0167477 A1	08-01-1986
GB 1044610	A	05-10-1966	DE	1570685 A1	08-01-1970
			FR	88869 E	07-04-1967
			FR	1425831 A	08-04-1966
			GB	1024607 A	30-03-1966